

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003724166

WPI Acc No: 1983-720360/198330

Curable resin compsn. - comprising unsatd. polyester derived from  
specified carboxylic acid compsn., and ethylenically unsatd. monomer  
Patent Assignee: MITSUBISHI ACETATE CO LTD (MIST ); TEIJIN LTD (TEIJ )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58103519	A	19830620				198330 B
JP 90031090	B	19900711	JP 81200828	A	19811215	199031

Priority Applications (No Type Date): JP 81200828 A 19811215

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 58103519	A	10		

Abstract (Basic): JP 58103519 A

Compsn. comprises 40-80 wt.% unsatd. polyester obtd. from a compsn.  
which contains cyclic polycarboxylic acid with at least 3 carboxyl gps.  
or its reactive deriv. gps., dicarboxylic acid with ethylenic unsatd.  
gp., at least 1 bulky alicyclic dicarboxylic acid with at least 2  
carboxyl gps. or its reactive deriv. gps. and at least 1 kind of up to  
50C bulky glycol with branched aliphatic chain and/or alicyclic chain  
and 20-60 wt.% of ethylenic unsatd. gp. contg. monomer with  
compatibility to the unsatd. polyester and polymerisation initiator.

As curing time is reduced and warp, yellowing of cured product are  
prevented and volumetric contraction in curing reduces, it is used for  
protective film material for electric insulating material, paint,  
adhesive, laminate material, fibre processing, protective reinforcement  
of plastics and glass, protection of metal surface, etc.

Derwent Class: A23; G02; P84

International Patent Class (Additional): C08F-299/04; C08G-063/54;  
C08L-067/06; C09D-167/00; C09J-004/00; G03F-007/00

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-31090

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成2年(1990)7月11日

C 08 F 299/04  
C 08 G 63/54  
C 09 D 167/00  
C 09 J 4/00  
G 03 F 7/004

N P F  
P E K  
J B T  
N P G

7445-4 J  
6904-4 J  
8933-4 J  
8620-4 J  
7124-2 H

発明の数 1 (全10頁)

⑮発明の名称 硬化性樹脂組成物

審 判 昭63-11465

⑯特 願 昭56-200828

⑰公 開 昭58-103519

⑱出 願 昭56(1981)12月15日

⑲昭58(1983)6月20日

⑳発 明 者 橋 本 鎮 一 山口県岩国市桂町1-6-5  
㉑発 明 者 山 浦 道 雄 東京都八王子市中山3-71-16  
㉒発 明 者 板 倉 義 雄 東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘5-11-20  
㉓出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
㉔代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

審判の合議体 審判長 熊 田 和 生 審判官 海老澤 良輔 審判官 高 梨 操

㉕参 考 文 献 特公 昭46-7464 (JP, B 1) 特公 昭48-6188 (JP, B 1)

1

2

㉖特許請求の範囲

1 下記(A)と(B)とからなる組成物と(C)とからなる硬化性樹脂組成物。

(A) 下記(2)及び(3)又は(1)、(2)及び(3)からなるカルボン酸成分と少なくとも(4)をグリコール成分中に20モル%以上含有するグリコール成分とから得られる不飽和ポリエステルを40~80重量%。

(1) 少なくとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸、

(2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、

(3) 少なくとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂環族ジカルボン酸の少なくとも1種、

(4) 水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体(2~10モル)又は水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加体(2~10モル)の少なくとも1種、

(B) 該不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体20~60重量%；

(C) 重合開始剤

2 前記(A)の(3)が、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、またはビスシクロ環を有することを特徴とする第1項記載の硬化性樹脂組成物。

3 前記(A)の(4)が、少なくとも1個のシクロヘキサン環を有し、炭素原子数16以上である第1項又は第2項記載の硬化性樹脂組成物。

4 前記(A)の(1)がトリメリット酸または無水トリメリット酸である第1項~第3項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

5 前記(A)の(2)がフマル酸である第1項~第4項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

6 前記(A)の(4)の他に更に分岐状の脂肪族鎖を有するグリコールを少なくとも1種を併用する前記第1~5項記載の硬化性樹脂組成物。

7 前記(B)が少なくとも1つの芳香族環またはシクロヘキサン環を含むことを特徴とする第1項~第5項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

8 光硬化性であることを特徴とする第1項~第6項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、更に詳しくは不飽和ポリエステルを主成分とし、かつ硬化時の体積収縮が低減された有用な硬化性樹脂組成物に関する。

従来、光や熱によつて硬化して皮膜その他樹脂成形品をつくり得る樹脂組成物には各種のタイプがあり、熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂が広く使

用されている。なかでも近年光硬化型の感光性樹脂の普及は目ざましく、特に液状感光性樹脂は、高分子設計により多様な用途への適応性に富み、作業環境の改善にも寄与し、硬化速度が速いこと等の経済性の点から幅広い用途に利用されている。しかし、現実には、それら硬化物が成型性、密着性、耐薬品性、物理的特性等諸特性の全てを満足するものではなかった。特に、硬化時における体積収縮により密着性不良（剝離）、反り、流れによる成型歪等が発生し、得られる硬化物の性能を低下させることが多いことも周知の事実である。

普通、熱硬化型にしても光硬化型にしても、不飽和ポリエステル系の樹脂は硬化時に7~12%の体積収縮を起こすことが知られており大きな欠点の1つとされている。これは高分子鎖の架橋反応による自由体積の減少に起因すると考えられており、これまでこの欠点を解決するため多くの試みがなされているが、いずれも満足するものは見当たらない。

例えば、長鎖の飽和ポリマーを高分子結合剤として配合する試み（特公昭52-7468号公報など）があるが、実際には硬化時の体積収縮の低減にはかなりの量の高分子化合物を配合させる必要があり、架橋単量体との相溶性及び液状樹脂の粘度など問題となる点が多く真に実用的ではない。

また、特開昭51-58102号公報には、印刷版用液状感光硬化樹脂組成物として、多価アルコールによる分岐状不飽和ポリエステルを70~92%用いる試みが提案されている。

しかしながら、一般に液状感光性樹脂の操作性を考えた場合、不飽和ポリエステルが樹脂全体の70~92%を占めると感光性樹脂そのものの流動性が乏しくなり、塗布等の操作時に加温等の特殊な工夫が必要である。更にまた分岐構造を得るため多価アルコールのうち3価以上のアルコールを10~70モル%使用しているが、これは不飽和ポリエステル合成反応中にゲル化を併発し易く、低温下で非常に長時間反応させるかあるいは2段反応または触媒などの工夫が必要となり実際の製造上実用性に乏しい。

本発明者らは、一般によく用いられる不飽和ポリエステル含量（40~80重量%）の液状樹脂組成物において、硬化時の体積収縮を低減する観点か

ら鋭意検討を続けた結果本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記(A)と(B)とからなる組成物と(C)とからなる硬化性樹脂組成物である。

(A) 下記(1)~(4)の組成のポリカルボン酸とグリコールとから得られる不飽和ポリエステル40~80重量%

(1) 少なくとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸、

(2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、

(3) 少なくとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂環族ジカルボン酸の少なくとも1種、

(4) 炭素原子数50以下の分岐状の脂肪族鎖及び/または脂環族鎖を有する嵩高いグリコールの少なくとも1種；

(B) 該不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体20~60重量%；

(C) 重合開始剤

本発明の特徴を挙げれば以下の通りである。

イ 上記(A)~(1)の環状ポリカルボン酸は、不飽和ポリエステル合成時の酸価の制御を容易にし、かつ得られた不飽和ポリエステル樹脂の希アルカリ水溶液への溶解性並びに親和性を維持する点において効果大である。

ロ (A)~(2)のエチレン性不飽和基含有カルボン酸は該不飽和ポリエステルの不飽和基導入の役割を果たしている。

ハ (A)~(3)の嵩高い脂環族ジカルボン酸は、本発明の目的である硬化時の体積収縮低減に極めて大きな効果を発現する成分で、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、またはビスシクロ環を有する脂環族ジカルボン酸が望ましい。

ニ (A)~(4)の炭素原子数50以下の嵩高いグリコールは、本発明の目的である硬化収縮低減の目的に大きな効果を発現する成分で、脂肪族鎖グリコールでは分岐状であり、脂環族鎖グリコールでは少なくとも1つのシクロヘキサン環を含み炭素原子数16以上で、分岐状脂肪族鎖との組合せ構造であればより望ましい。

上記の酸及びグリコールのうち、とくにグリコール成分については、単独で用いるよりもいくつかを組合せて併用することにより本発明の目的である硬化収縮低減の効果がより顕著となり、かつ

耐湿性、耐薬品性、可撓性等の諸特性向上も図ることが出来る。

ホ (B)のエチレン性不飽和基含有単量体は、一般に云う「架橋モノマー」であり、(A)の不飽和ポリエステルとの架橋反応により三次元構造となり硬化物を与える。不飽和ポリエステルとの相溶性がよい点が必須条件で、相溶性が不足している場合、架橋後に硬化物の相分離、クラック等が発生し、使用に耐えない。

ヘ (C)の重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤（所謂増感剤）も含まれる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化も光硬化も可能であつていずれの硬化手段を採つても前述した通りの低収縮性の優れた硬化物が得られるものである。

とくに、光硬化の場合にはその利点が大いに生かせ、例えば硬化時間の短縮、作業性の改善、成型時の熱的歪（反り）あるいは着色（黄変）の防止を図ることが出来る。

本発明に用いる不飽和ポリエステル成分のうち、「少なくとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸」の具体的な例として次のものを挙げる事が出来る：

トリメシン酸、トリメリツト酸、ヘミメリツト酸、ピロメリツト酸、2, 4, 5-トリエントリカルボン酸、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-ベンゼントリカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレンビストリメリツト酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アンスラセントリカルボン酸、アンスラセンテトラカルボン酸、トリフェニルメタントリカルボン酸及びこれらからの酸無水物。「エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸」の具体的な例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸及びこれらの反応性誘導体をあげることが出来る。「少なくとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂環族ジカルボン酸」の具体的な例としては次のものをあげることが出来る：

ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、ビスクロ〔2, 2, 2〕-5-オクテン-2, 3-ジカルボン酸、シクロ

ヘキサシクロヘキサンジカルボン酸、これらのメチル、エチル等低級アルキル基置換体、2-メチル-ヘキセン-1-3, 4, 5-トリカルボン酸、及びこれら多価カルボン酸の無水物。

「炭素原子数50以下の分岐状の脂肪族鎖、または脂環族鎖を有する嵩高いグリコール」のうち、「脂肪族鎖を有する嵩高いグリコール」としては、低級アルキル置換基を有する分岐状グリコールが該当し、この具体的な例として次の市販品をあげることが出来る：

ネオペンチルグリコール、2-メチル-2-n-プロピル-1, 3-プロパンジオール、1, 1, 3-トリメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 1, 4, 4-テトラメチルブタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル等。

また、「脂環族鎖を有する嵩高いグリコール」としては、少くとも1つのシクロヘキサン環を有するか、1つのシクロヘキサン環を有し、かつ分岐状の脂肪族鎖と組合さつた構造を有するグリコールであり、その具体的な例として次のものをあげることが出来る：

水素化ビスフェノール-A、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシド付加体（2~10モル）、水素化ビスフェノール-Aのプロピレンオキシド付加体（2~10モル）。

本発明における「不飽和ポリエステルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体」は、不飽和ポリエステルに対して希釈剤的作用を示しかつ少くともこの不飽和ポリエステルに付加重合可能なエチレン性不飽和基を1個以上有するものであつて、これにはメタクリル酸、メタクリル酸クロリド及びメタクリル酸エステル類、アクリル酸、アクリル酸クロリド及びアクリル酸エステル類、ビニルエステル類、メタクリルアミド類、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン及びその誘導体、アリル化合物、N-ビニル化合物などがある。

メタクリル酸エステル類の具体例としては、次のものをあげることが出来る：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピル

メタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシボリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシペンチルメタクリレート、ヒドロキシクロプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、ジブロムプロピルメタクリレート、トリブロムフェニルメタクリレート、アリルメタクリレート、オレイルメタクリレート、エポキシステアシルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジグリセリンジメタクリレート、2, 2-ビス-(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど。

アクリル酸エステル類の具体例としては次のものがあげられる：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カルビトールアクリレート、メトキシエチルアクリ

レート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシボリエチレングリコールアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシクロプロピルアクリレート、ブチレングリコールモノアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、クロロエチルアクリレート、ジブロムプロピルアクリレート、トリブロムフェニルアクリレート、アリルアクリレート、エポキシステアシルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス-(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス-(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリルホルマール、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなど。

ビニルエステル類としては、ビニルブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルカプロエート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、コハク酸ジビニル、フタル酸ジビニルなどがあげられる。

メタクリルアミド類としては例えば、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、*N*-アリールメタクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミドなどが、アクリルアミド類としてはたとえばアクリルアミド、*N*-*tert*-ブチルアクリルアミド、*N*-*tert*-オクチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド、*N*-イソブトキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としてはたとえばアルキルビ

ニルエーテル型としてのヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルアリールエーテル型としてのビニルフエニルエーテル、多価アルコールのポリビニルエーテルなどがあげられる。

スチレン誘導体としては例えばオルト及び／またはパラ位にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシ基、アリル基などの置換基を有するスチレン、ジビニルベンゼン等をあげることが出来る。

アリル化合物としては、ジカルボン酸のジアリルエステルが主たるもので、具体的な例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルヘキサヒドロフタレート、ジアリルヘキサヒドロイソフタレート、ジアリルヘキサヒドロテレフタレートなどを、トリカルボン酸のトリアリルエステルとしては、トリメリット酸トリアリルなどをあげることが出来る。

N-ビニル化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルカルバゾールなどをあげることが出来る。

本発明における不飽和基含有単量体の使用量は、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して通常20~60重量部、好ましくは30~50重量部とするのがよい。使用量が多過ぎると硬化物の耐溶剤性、耐薬品（酸、アルカリ）性、可撓性、性熱性等の諸特性に低下がみられる。また、少な過ぎると粘度調節が困難で塗布等の操作性が劣る。

本発明の樹脂組成物中に含ませることが出来る「重合開始剤」には一般の熱硬化型の樹脂組成物に用いられる開始剤及び光硬化型の樹脂組成物に用いられる開始剤等が広く含まれる。

熱硬化用開始剤としては、例えばハイドロパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類のような有機過酸化化合物やアゾ化合物があげられる。

有機過酸化化合物の具体的な例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどを、アゾ化合物の具体的な例としてアゾビスイソプロピロニトリルなどをあげる

ことが出来る。

また、光硬化用開始剤としては、上記の有機過酸化化合物やアゾ化合物を使用出来るとともに所謂増感剤としてのカルボニル化合物、有機硫黄化合物、ハロゲン化合物、光還元性染料などが用いられる。

カルボニル化合物の具体的な例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルジメチルケタールなどを、有機硫黄化合物としてはジブチルスルフィド、ベンジルスルフィドなどを、ハロゲン化合物としては四塩化炭素などを、光還元性染料としてはエロシン、エリスロシン、メチレンブルーなどを、各々あげることが出来る。

本発明の樹脂組成物は熱もしくは光によつて硬化できるものであるが、場合によつて電子線、放射線のような電離性放射線を照射して硬化させることも可能であり、この場合は前述した重合開始剤を組成物内にあえて含ませなくてもよい。

重合開始剤の使用量は、本発明の不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して通常0.05~15重量部、好ましくは0.1~5重量部とするのがよい。

また、このような重合開始剤とともに必要に応じて重合促進剤を組成物中に含ませることが出来る。これには従来公知のアミン類、アミノケトン類、アミノ安息香酸エステル類、フオスフィン類及び2-メルカプトベンズイミダゾールの如きチオール類が含まれる。

本発明の樹脂組成物に添加出来る重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、tert-ブチルカタコール、ピロガロール、フェノチアジン、ナフチルアミン、ジフェニルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-トルイジンなどがあげられる。この使用量は、本発明の不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して通常0.005~2重量部とすればよい。

本発明の硬化樹脂組成物には上述した各成分以外に必要なに応じて従来公知の充填剤、チクソトロピック剤、可塑剤、脱泡剤及び着色剤などの添加剤を配合することが出来る。充填剤は不飽和ポリエステル樹脂の総量に対して通常0.5~150重量部、その他の添加剤は総量に対して通常0.05~10

重量部の範囲で用いることが出来る。

本発明の硬化樹脂組成物を硬化させるに当り、この組成物が良好な成膜性を有しているため各種の被塗物塗布したり、また適当な注型処理などを施した後、加熱もしくは活性光線を照射するか、場合によっては電離性放射線を照射すればよい。最も望ましいのは、紫外線などの活性光線による光硬化であり、これによれば硬化時間を短縮でき、かつ硬化物の反りや黄変防止効果が著しいなどの多くの利点がある。

本発明の硬化樹脂組成物は、上述の如く硬化時の体積収縮が低減し良好な硬化物特性が得られることにより、電気絶縁材料の保護皮膜材、塗料、接着剤、フォトレジスト材料、感光性樹脂版、ディスプレイ、積層材など広範囲な用途に利用できるだけでなく、その他各種の硬化成形例えば繊維加工、プラスチックやガラスの補強保護、金属表面の保護などにも利用することが出来る。

以下に本発明を実施例により詳細かつ具体的に説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を意味し、「酸価」は、「試料1グラムを中和するのに要した水酸化カリウムのミリグラム数」である。

また、体積収縮率(%)は次式により算出した。

$$\text{体積収縮率} = \frac{A-B}{A} \times 100(\%)$$

但し、Aは、硬化物の密度

Bは、樹脂液の密度

#### 実施例 1

フマル酸319部、無水トリメリット酸192部、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸210部、ジエチレングリコール159部、ネオペンチルグリコ

ール208部及び水素化ビスフェノール-Aのプロピレンオキシド付加体(4モル)491部をN<sub>2</sub>雰囲気下100~130℃で0.5時間、次いで180~210℃で3.5時間反応させて酸価127の不飽和ポリエステルを合成した。

この不飽和ポリエステル65部、メタアクリルアミド6部、ジアリルイソフタレート29部、ベンゾインエチルエーテル1.0部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.045部及びN-ニトロソジフェニルアミン0.018部を混合して光硬化性樹脂組成物を得た(樹脂Aとする)。

樹脂Aにおいて、ジアリルイソフタレートを用いる代わりにジアリルヘキサヒドロフタレート29部を用いる外全く同じようにして樹脂Bを得た。

同様に、常法により第1表に示した如く、樹脂C及び樹脂「比較1」を得た。

これら得られた樹脂を次のようにして光硬化させた。

すなわち、水平に設置したガラス板上にネガフィルムを置き、その上に厚さ9ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィルムを密着して重ね、更にその上に第1表の樹脂組成物を0.7mmの厚さに塗布した。次いで、この樹脂の上に0.125mmのポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、ネガフィルム面より60W紫外線蛍光灯8本を組合せた光源を用いて、5分間露光した。未露光部を希アルカリ水溶液で洗浄除去した後乾燥した。得られた硬化物は充分硬くて強靱であつた。

第1表の樹脂の硬化物及び樹脂液の密度を測定し、体積収縮率を算出し第1表に示した。

本発明例の樹脂A、B及びCは比較1に比べ、大幅に体積収縮率が低下している。

第 1 表

樹 脂			A	B	C	比較 1
不飽和ポリエステル (モル比)	酸	FA	55	55	55	55
		TMA	20	20	20	20
		Me-HHPA	25	25	25	—
		PAn	—	—	—	25

13

14

樹 脂			A	B	C	比較 1
	グリコ ール	DEG	30	30	40	90
		NPG	40	40	—	—
		PD	—	—	20	—
		HPO—20	—	—	30	—
		HPO—40	20	20	—	—
	酸価		127	127	125	120
樹脂 (重量部)	不飽和ポリエステル		65	65	65	65
	DAiP		29	—	29	29
	DAHP		—	29	—	—
	メタアクリルアミ ド		6	6	6	6
	粘度(ボイズ/30 ℃)		190	197	205	210
体積収縮率(%)			5.5	5.0	5.9	8.4

〔但し、本明細書中FA：フマル酸、TMA：無水トリメリット酸、Me-HHPA：4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、PAn：無水フタル酸、DEG：ジエチレングリコール、NPG：ネオペンチルグリコール、PD：1, 5-ペンタンジオール、HPO-20：水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド2モル付加物、HPO-40：水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド4モル付加物、DAiP：ジアリルイソフタレート、DAHP：ジアリルヘキサヒドロフタレート、

第1表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル1.0重量部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.045重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.018重量部を含む。〕

実施例 2

第2表に示した如く、フマル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ジエチレングリコール及び水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体(2モル)の仕込みモル比が60：20：20：60：30である不飽和ポリエステル(酸価140)とフマル酸、無水トリメリット酸及びジエチレングリコールの仕込みモル比が80：20：90である不飽和ポリエステル(酸価150)とを、実施例1と同様に単法に従って合成した。2種の不飽和ポリエステルから各々第2表の組成の樹脂D、E、比較2、比較3を調製した。

得られた4種の樹脂を、実施例1と同様に紫外線照射により硬化物を得た。いずれも十分な硬さ及び強さを有していた。

硬化物及び樹脂液の密度から体積収縮率を算出し、第2表に示した。

第 2 表

樹 脂			D	E	比較2	比較3
不飽和 ポリエ ステル	モル比	酸	FA	60	80	
			TMA	20	20	
			HHPA	20	—	
		グリコール	DEG	60	90	
			HPO-20	30	—	

15

16

樹 脂			D	E	比較2	比較3
	酸価		140		150	
樹脂	重量部	不飽和ポリエステル	65	54	54	42
		DAP	30	20	20	—
		メタアクリルアミド	5	6	6	8
		NKエステル4G	—	20	20	50
	粘度(ボイズ/30℃)		80	31	28	18
体積収縮率(%)			6.2	6.7	9.3	10.6
反りh(mm)			4	7	17	15
レリーフのオチヨコl(μ)			7	12	32	42

〔但し、本明細書中HHPA：ヘキサヒドロ無水フタル酸、HEO-20：水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシド2モル付加物、DAP：ジアリルフタレート、NKエステル4G：テトラエチレングリコールジメタクリレート、第2表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル1.2重量部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.05重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.015重量部を含む。〕

また、反りh(mm)は第1図のように測定し、レリーフのオチヨコl(μ)は第2図のように測定した。但し、図中1は硬化樹脂を示し、2は鋼板を示す。

反りh(mm)の試験片の作成及び測定は次のように行つた。

すなわち、実施例1の露光処理において、樹脂の上に重ねる0.125mmのフィルムの代わりにハレーション防止層及び接着層を有する0.3mmの鋼板を用いる外同様な処理を行つて、10cm四角の全面硬化版を作つた。硬化物側を上にすると、凹状の反りが生じているので、その深さh(mm)を測定し、この場合の(反り)とした。結果は第2表に示した。反りは少い程良い。

また、レリーフのオチヨコl(μ)は次のようにして求めた。

すなわち、実施例1の露光処理において、5mmφの図板を有するネガフィルムを用い、上の反りの試験片と同様に0.3mmの鋼板を用いて露光処理を行つた。

得られた硬化物は、直径5mm、高さ0.7mmの立体像(レリーフ)であり、その上面は周辺(縁)に比し中央部が凹型に低くなつており、その高低差1(μ)をこの場合の「レリーフのオチヨコ」とした。結果は第2表に示した。このオチヨコは少い程良く、硬化物を印刷版として用いる場合にカスレ等が少く鮮明な印刷物が得られる。

第2表の結果から、本発明例の樹脂D及びEは、比較2及び比較3の樹脂に比し、体積収縮率、反り、オチヨコのいずれも優れた結果である。

### 25 実施例 3

常法に従つて、第3表の仕込みモル比の不飽和ポリエステル4種を合成し、各々の不飽和ポリエステル76部、メタアクリルアミド4部、ジアリルフタレート20部、ベンゾインメチルエーテル0.7部、2-メルカプトベンズイミダゾール0.04部及びp-メトキシフェノール0.01部とからなる樹脂F、G、H及び比較4を得た。

これらの樹脂を露光するに際し、60W紫外線蛍光灯を用いる代りに2KW高圧水銀灯を用いる外は実施例1と同様に露光し各々の硬化物を得た。これらの硬化物はいずれも充分な硬度と強靱さを有していた。

得られた硬化物と樹脂液の密度から体積収縮率を算出し、第3表に示した。本発明例の樹脂F、G、Hのいずれも比較例の樹脂(比較4)より低い体積収縮率である。

第 3 表

樹 脂				F	G	H	比較 4
不飽和 ポリエ ステル	モル比	酸	FA	50	50	50	50
			TMA	15	15	15	15
			Me-NA	35	35	35	—
			PAn	—	—	—	35
	グリコ ール	MPPD	90	—	—	—	
		TMPD	—	90	—	—	
		HEO-40	—	—	90	—	
		EG	—	—	—	90	
	酸価			130	132	129	131
	樹脂粘度(ボイズ/50°C)			80	77	85	75
硬化物硬度(シヨアD)			76	77	74	80	
体積収縮率(%)			5.9	5.7	4.7	8.1	

但し、本明細書中Me-NA：無水メチルハイ  
ミツク酸（日立化成）、MPPD：2-メチル-2-  
-n-プロピル-1, 3-プロパンジオール、  
TMPD：1, 1, 3-トリメチル-1, 3-プロ  
パンジオール、HEO-40：水素化ビスフェノ  
ール-Aのエチレンオキシド 4 モル付加物、  
EG：エチレングリコール、第 3 表のいずれの樹  
脂にも、ベンゾインメチルエーテル0.7部、2-  
メルカプトベンズイミダゾール0.04部及び p-メ  
トキシフェノール0.01部を含む。

#### 実施例 4

第 4 表の組成（仕込モル比）の酸及びグリコ  
ールを反応成分とし、N<sub>2</sub>雰囲気下100~130°Cで約  
1時間、150~220°Cで約 7 時間反応させて、第 4

表に示した酸価の不飽和ポリエステルを合格し  
た。次いで、この不飽和ポリエステルをスチレン  
モノマーに溶解し、各々樹脂分が70及び45重量%  
の溶液に調製すると共に禁止剤としてハイドロキ  
ノン0.025重量部を添加混合して、第 4 表に示し  
た 6 種類の不飽和ポリエステル樹脂を得た。

これらの樹脂をガラス製仕切板の中で60~75°C  
で 3 時間、150°Cで 2 時間加熱することにより、  
充分な硬さを有する硬化試験片を得た。この硬化  
物と各々の樹脂液の密度から体積収縮率を算出し  
第 4 表に示した。本発明例の樹脂 J~Mは比較 4  
及び比較 5 に比べ極めて低い体積収縮率であつ  
た。

第 4 表

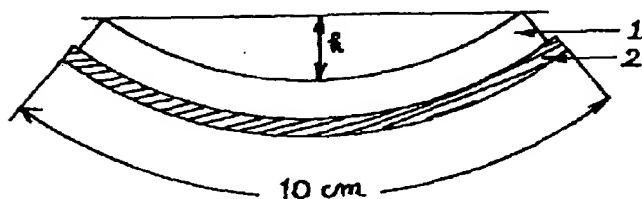
樹 脂				J	K	L	M	比較4	比較5
不飽和 ポリエ ステル	モル比	酸	FA	50		50		50	
			Me-HHPA	50		—		—	
			Me-NA	—		50		—	
			PAn	—		—		50	
	グリコ ール	DEG	23		—		33		
		PG	—		23		30		
		PD	20		20		40		
		NPG	20		20		—		
		HPO-40	40		—		—		
		HED-80	—		40		—		
	酸価			41		27		33	
樹脂	不飽和ポリエステル(%)			70	45	70	45	70	45
	スチレン(%)			30	55	30	55	30	55
体積収縮率(%)				6.5	7.3	6.1	6.8	8.8	11.2

但し、本明細書中PG：プロピレングリコール、  
HEO-80：水素化ビスフェノールAのエチレン  
オキシド付加物（8モル）、第4表のいずれの  
樹脂もハイドロキノン0.025部及びベンゾイルパー  
オキシド0.5部を含む。

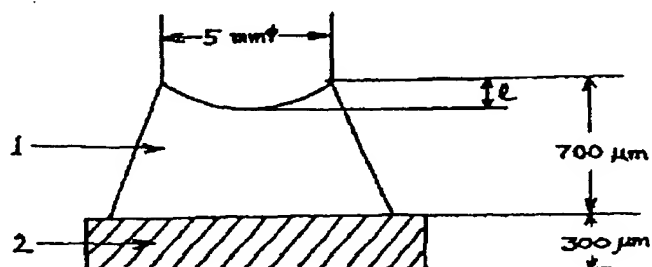
## 図面の簡単な説明

図面は本発明の効果を測定する方法を示すもの

25



\* 1 図



\* 2 図